

ORGANIC THIN FILM TYPE ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**Publication number:** JP7192866T1**Also published as:****Publication date:** 1995-07-28

JP7192866 (

Inventor:**Applicant:****Classification:**

- international: H05B33/04; H01L51/50; H05B33/04; H01L51/50;

- European:

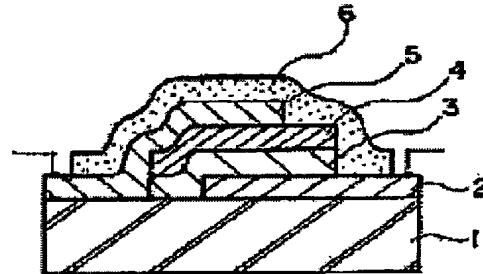
Application number: JP19930348219T 19931226**Priority number(s):** JP19930348219 19931226**Report a data error**

Abstract not available for JP7192866T1

Abstract of corresponding document: **JP7192866**

PURPOSE: To prevent the intrusion of moisture, and to provide an electroluminescent element, in which the generation of dark spot is reduced and which has the excellent durability, by containing at least one kind of each organic compound layer structural component and inorganic oxide in a sealing protecting layer of a laminated product.

CONSTITUTION: A stripe positive electrode pattern 2 at 2mm of width made of ITO is formed on a glass substrate 1, and a hole transporting layer 3 at 500Angstrom of thickness and a light emitting layer 4 at 500Angstrom of thickness are laminated by the deposition. Next, a negative electrode 5a at 3000Angstrom of film thickness is deposited with a pattern, which crosses the positive electrode 2. Finally, as a sealing protecting layer 6, the organic compound used for the light emitting layer 4 and GeO as the inorganic oxide are deposited together at 1:6 of ratio and laminated at 3500Angstrom of thickness to form an electroluminescent element. In this element, the reduction of the light emitting area due to the generation of dark spot is not recognized after passing one month from the manufacture, and the durability is improved.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-192866

(43)公開日 平成7年(1995)7月28日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 05 B 33/04

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-348219

(22)出願日 平成5年(1993)12月26日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 左近 洋太

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 永井 一清

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 安達 千波矢

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

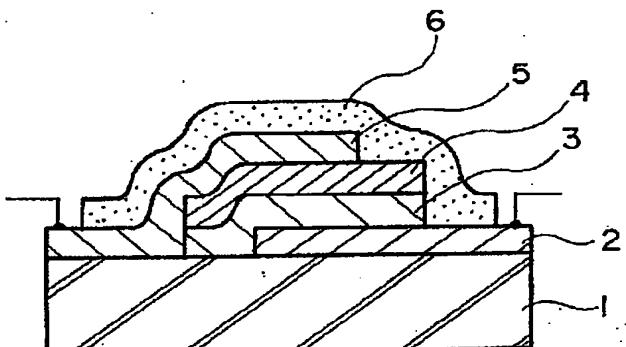
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機薄膜型電界発光素子

(57)【要約】

【構成】 基板上に陽極及び陰極とこれらの間に挟持された一層又は複数層の有機化合物層より構成される積層体を配置した有機薄膜電界発光素子において、該積層体を保護するように封止保護層が設けられ、その封止保護層が構成成分として有機化合物層構成成分の少なくとも1種と無機酸化物を少なくとも含有することを特徴とする有機薄膜型電界発光素子。

【効果】 本発明の電界発光素子は、特有な封止保護層を設けたことから、電界発光素子を外界の水分等から良好に遮断保護することができるから、ダークスポット等の劣化のない耐久性の著しく優れたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に陽極及び陰極とこれらの間に挟持された一層又は複数層の有機化合物層より構成される積層体を配置した有機薄膜型電界発光素子において、該積層体を保護するように封止保護層が設けられ、その封止保護層が構成成分として有機化合物層構成成分の少なくとも 1 種と無機酸化物を少なくとも含有することを特徴とする有機薄膜型電界発光素子。

【請求項 2】 封止保護層構成成分である無機酸化物が一酸化ゲルマニウムであることを特徴とする請求項 1 の有機薄膜型電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電界の印加によって発光する、有機薄膜型電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 電気信号に応答して多色表示するカラー表示装置として、近年、完全固体型として高輝度の発光が得られる有機薄膜型電界発光素子が開発され、各種の表示装置における発光素子として注目されている。この有機薄膜型電界発光素子は、有機物質を原料としているため、それを構成する材料も多種の材料から選択しうること、完全固体型であるため耐衝撃性に優れていること、低電圧の印加で発光しうること、高輝度高効率の発光が得られること、更に、多色表示が可能である等、優れた特性を有しており、それを構成する材料、構造等の研究が盛んに行なわれている。

【0003】 有機薄膜型電界発光素子としては、その構造として、陰極／発光層／正孔輸送層／陽極、陰極／電子輸送層／発光層／陽極、陰極／電子輸送層／発光層／正孔輸送層／陽極、等の構成のものが開発されている。具体的には、例えば、透明基板上に、複数の透明陽極、必要により正孔輸送層、発光層、必要により電子輸送層、前記透明電極に交差する複数の背面陰極を、順に積層したものである。

【0004】 正孔輸送層は、陽極からの正孔を注入させ易くする機能と、電子をブロックする機能とを有し、一方電子輸送層は陰極からの電子を注入させ易くする機能を有している。発光層において、一対の電極から注入された電子と正孔との再結合によって励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放ち、この光が透明電極及び透明基板を介して外部に放出され、表示が可能となる。

【0005】 このような有機薄膜型電界発光素子において、素子の高精細化のために電極パターンを微細化することが望まれており、電極間に層間絶縁膜を形成し、発光の均一性を保持し、パターン精度を向上させたものが提案されている（特開平3-250583号）。また有機化合物層と電極間に絶縁層を形成し、パターン精度及び表示品質を向上させたものも提案されている（特開平

3-274694号）。更にまた、電極の縁部に絶縁層を形成し、クロストークや発光のにじみを減少させたものも提案されている（特開平4-51494号）。

【0006】 更に、これらの有機薄膜型電界発光素子は外界からの水分の侵入等によって、耐久性低下の原因となるダークスポットと呼ばれる非発光部が多発するため、その表面に封止保護層を設けることが数多く提案されている（例えば、特開平4-233192号、特開平4-206386号、特開平4-79194号、特開平4-212284号）。しかしながら、未だ満足するものが得られていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる事情に鑑み、外界からの水分等の侵入を防止し、ダークスポットの発生が少なく、耐久性に優れた電界発光素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、第1に、基板上に陽極及び陰極とこれらの間に挟持された一層又は複数層の有機化合物層より構成される積層体を配置した有機薄膜型電界発光素子において、該積層体を保護するように封止保護層が設けられ、その封止保護層が構成成分として有機化合物層構成成分の少なくとも 1 種と無機酸化物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする有機薄膜型電界発光素子が提供され、第2に、封止保護層構成成分である無機酸化物が一酸化ゲルマニウムであることを特徴とする上記有機薄膜型電界発光素子が提供される。

【0009】 以下、本発明を図面に沿って説明する。図において、1はガラス基板、2は陽極、3は正孔輸送層、4は発光層、5は陰極、6は封止保護層である。

【0010】 本発明に係る封止保護層6は前記したように、有機化合物層構成成分の少なくとも 1 種と無機酸化物を少なくとも 1 種を主成分とする。

【0011】 有機化合物層の構成成分の少なくとも 1 種としては、後記する発光層、正孔輸送層、電子輸送層等の主成分となる有機化合物がそのまま使用できるが、電極をはさんで封止保護層に最も近い層の有機化合物層の構成成分がより好ましく、これらを用いることにより、耐久性が更に向上した電界発光素子が得られる。

【0012】 無機酸化物としては、 CeO_2 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 MoO_3 、 SiO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 TiO_2 、 GeO 等が挙げられるが、好ましいのは GeO （一酸化ゲルマニウム）である。

【0013】 封止保護層の作成は蒸着法、溶液塗布法等の良好な膜形成法であれば任意の形成法を利用できる。例えば蒸着法の場合には多元蒸着法により所望の形態で作製が可能であり、溶液塗布法では所望の割合で塗布液を調整して成膜することができる。封止保護層の緻密性や素子作製時の積層容易性等から蒸着法が好ましく、ま

た抵抗加熱による蒸発が困難な無機酸化物を用いる場合には電子ビーム蒸着法等を利用するのが好ましい。封止保護層の膜厚は任意であるが、保護層の機能の発現性からみて500Å以上好ましくは1000Å以上であることがより好ましい。

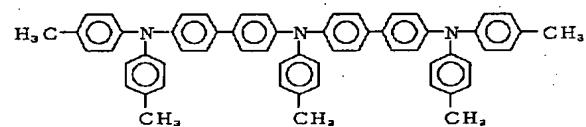
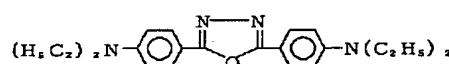
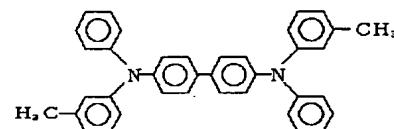
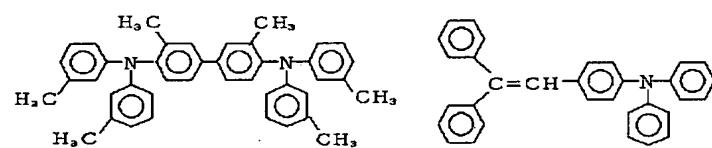
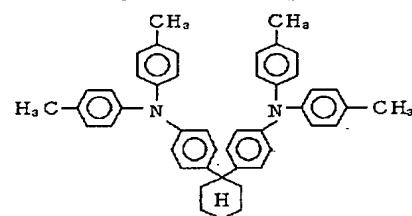
【0014】本発明による封止保護層が優れている理由としては、次のようなことが考えられる。素子に封止保護層を設ける場合、封止保護層は金属である陰極と、陰極の形成されていない部分では有機化合物層と接することになり、2種類の性質の異なる物質と接する。本発明による封止保護層は、無機酸化物と有機化合物層構成成分の両方を成分として含有している為、陰極と有機化合物層の双方との接着性、密着性が良好な状態となつてると考えられ、結果的にダークスポットの抑制等に効果を有する封止保護層が得られたものと推定される。

【0015】次に、本発明の他の構成要素について説明する。有機化合物を構成成分とする層としては、例えば発光層、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との組合せになる発光層、正孔輸送層、電子輸送層等が挙げられ、有機化合物としては従来公知のものがいずれも使用できる。以下、その具体例を示す。

【0016】正孔輸送能を有する電子供与性有機化合物としては、ポリビニルカルバゾールのような正孔輸送能に優れた高分子化合物や正孔輸送能に優れた低分子化合物が挙げられる。低分子化合物の例としては、トリフェニルアミン類、スチルベン誘導体類、オキサジアゾール類等が挙げられ、その具体例としては、例えば以下のようないわゆるものが例示される。

【0017】

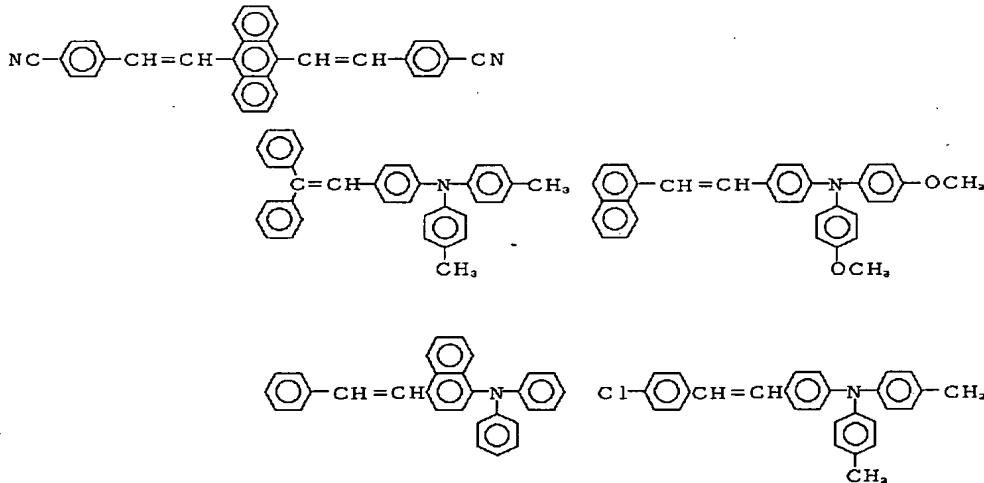
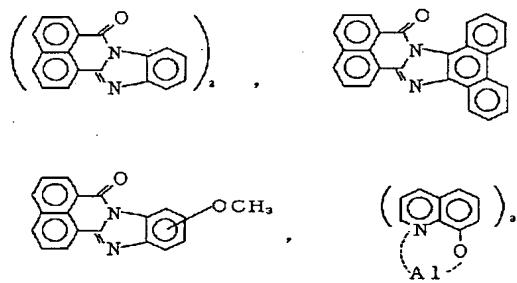
【表1】



【0018】発光性有機化合物としては、電子輸送性または正孔輸送性を持ち、固体状態で強い蛍光を発する物質を用いる。電子輸送性の物質としては例えば、ペリノン誘導体、キノリン錯体誘導体が挙げられるが、その具体例としては次のような物質等を挙げることができる。

【0019】

【表2】



【0022】発光層は、正孔輸送性、電子輸送性、発光特性を有する化合物を各々単独で用いた単層、あるいは正孔輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物の組合せによりなる多層で形成されていてよい。

【0023】陽極2としては金、白金、パラジウムなどの金属の蒸着、スパッタ膜あるいはスズ、インジウムースズの酸化薄膜(I TO)等で形成され、発光を取り出すため、400 nm以上の波長領域で透明であることが望ましい。

【0024】陽極4は、金属の真空蒸着により前記発光層上に形成されるが、その材質としては真空蒸着可能なあらゆる金属が使用され得るが、仕事関数が小さい金属、特にMg、Al、Ag、In、Sn、Pb、Mn、あるいはこれらの合金を用いることが望ましい。

【0025】

【実施例】つぎに、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0026】実施例1

I TOより成る2 mm幅のストライプ状陽極パターンを形成したガラス基板を用い、図1に示すように正孔輸送層500 Å、発光層500 Åを蒸着して積層した。なお、正孔輸送層、発光層に用いた有機化合物は各々下記に示す【化1】、【化2】である。次にMg Cu合金(Mg : Cu = 10 : 1)より成る陰極を2 mm幅でITO陽極パターンと交差するように膜厚3000 Åで蒸着した。最後に封止保護層として【化2】とGeO₂を

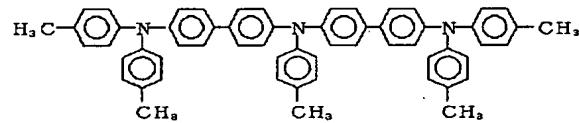
【0020】正孔輸送性の物質としては例えば、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体が挙げられるが、その具体例としては次のような物質等を挙げることができる。

【0021】

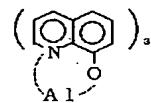
【表3】

1 : 6 (成膜速度比) で共蒸着により膜厚3500 Åで積層し電界発光素子を作製した。以上のようにして作製した素子は、素子作製1カ月後においても、ダークスポットによる発光領域の減少は認められず耐久性に優れた素子であった。

【化1】



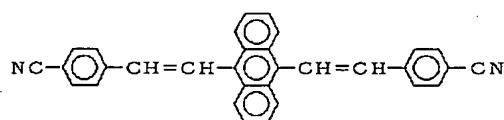
【化2】



【0027】実施例2

発光層に使用する有機化合物を下記【化3】に示す化合物とし、封止保護層を【化3】で示される化合物とSiO₂を1 : 4 (成膜速度比) で共蒸着した以外は実施例1と同様にして作製した。この素子は、素子作製1カ月後においても、ダークスポットによる発光領域の減少は認められず耐久性に優れた素子であった。

【化3】



【0028】比較例

封止保護層をSiOのみで構成した以外は実施例2と同様にして電界発光素子を作製した。以上のようにして作製した素子は、素子作製1カ月後において、ダークスポットによる発光領域の減少率は50%以上ともなり、陰極端部での劣化が著しいものであった。

【0029】

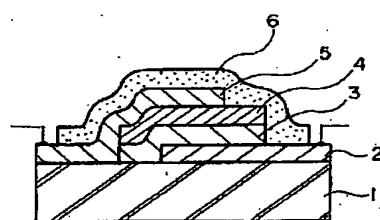
【発明の効果】本発明の電界発光素子は、前記したように特有な封止保護層を設けたことから、電界発光素子を外界の水分等から良好に遮断保護することができるので、ダークスポット等の劣化のない耐久性の著しく優れたものである。

【0030】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る電界発光素子の模式断面図。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田元 望

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内